

**PROPYLENE RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP2002201322  
**Publication date:** 2002-07-19  
**Inventor:** TAKAMURA MOTOMU; TAKEDA HIROAKI  
**Applicant:** IDEMITSU PETROCHEM CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08L23/12; C08F297/08; C08L23/14  
- **europaean:**  
**Application number:** JP20000400639 20001228  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2002201322**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a propylene resin composition having an excellent impact resistance, especially low temperature impact resistance, flexibility, transparency and heat resistance.  
**SOLUTION:** This propylene resin composition comprises polypropylene component and a propylene ethylene copolymer component and (1) the composition comprises 90-50 mol% of propylene monomer unit and 10-50 mol% of ethylene monomer unit, (2) this composition comprises 20-50 wt.% of a component (A) eluting at  $\leq 20$  deg.C in a temperature programmed elution fractionation using O-dichlorobenzene as a solvent, 10-70 wt.% of a component (B) eluting at 20 to 85 deg.C, 3-10 wt.% of a component (C) eluting at 85 to 100 deg.C and 10-50 wt.% of a component (D) eluting at  $\geq 100$  deg.C, the sum of the components (A) to (D) is 100 wt.% and (3) the component (C) comprises 80 to 20 mol.% of the propylene monomer unit and 20 to 80 mol.% of the ethylene monomer unit.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-201322  
(P2002-201322A)

(43)公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12	4 J 0 0 2
C 0 8 F 297/08		C 0 8 F 297/08	4 J 0 2 6
C 0 8 L 23/14		C 0 8 L 23/14	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2000-400639(P2000-400639)	(71)出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都墨田区横網一丁目6番1号
(22)出願日	平成12年12月28日 (2000. 12. 28)	(72)発明者	高村 求 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
		(72)発明者	武田 洋明 山口県徳山市御影町1-1 株式会社トクヤマ内
		Fターム(参考)	4J002 BB12W BB15X BP021 FD010 4J026 HA04 HA27 HA35 HA39 HB03 HB04 HB27 HB35 HB39 HE01

(54)【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】優れた耐衝撃性、特に低温耐衝撃性を有し、且つ、柔軟性、透明性、耐熱性が良好な樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】ポリプロピレン成分およびプロピレンとエチレンとの共重合体成分からなり、(1)プロピレン単量体単位が90～50モル%、エチレン単量体単位が10～50モル%であり、(2)O-ジクロロベンゼン溶媒を用いた温度昇温溶離分別法により分別された溶出成分について、20℃未満の溶出成分(A成分)の量が20～50重量%、20℃以上85℃未満の溶出成分(B成分)の量が10～70重量%、85℃以上100℃未満の溶出成分(C成分)の量が3～10重量%、100℃以上の溶出成分(D成分)の量が10～50重量%であり、且つA成分とB成分とC成分とD成分の合計が100重量%であり、(3)C成分が、プロピレン単量体単位が80～20モル%、エチレン単量体単位が20～80モル%であることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリプロピレン成分およびプロピレンとエチレンとの共重合体成分からなり、(1)プロピレン単量体単位が 90～50 モル%、エチレン単量体単位が 10～50 モル%、であり、(2)O-ジクロロベンゼン溶媒を用いた温度昇温溶離分別法により分別された溶出成分について、20℃未満の溶出成分(A成分)の量が 20～50 重量%、20℃以上 85℃未満の溶出成分(B成分)の量が 10～70 重量%、85℃以上 100℃未満の溶出成分(C成分)の量が 3～10 重量%、100℃以上の溶出成分(D成分)の量が 10～50 重量%であり、且つ A 成分と B 成分と C 成分と D 成分の合計が 100 重量%であり、(3)C 成分が、プロピレン単量体単位が 80～20 モル%、エチレン単量体単位が 20～80 モル%であることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐衝撃性、特に低温耐衝撃性を有し、且つ、柔軟性、透明性、耐熱性が良好な樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレンに耐衝撃性を付与する方法として、結晶性ポリプロピレンにエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、プロピレン-ブテン共重合体、低密度、直鎖状低密度ポリエチレン等を改質剤として添加する方法が一般的に知られている。

【0003】しかしながら、この様な改質剤を配合した従来の組成物では、耐衝撃性と透明性を同時に満足することはできなかった。

【0004】一方、重合法により製造されたポリオレフィン系エラストマーは、上記ブレンド法で得られたものと比較して透明性は良好である。かかる重合方法による製造方法では、第一段階においてポリプロピレン成分を、第二段階にプロピレンとエチレンの共重合を行う二段階重合法が一般的に行われている。例えば、特開平 7-118354 号公報、特開平 10-330430 号公報には、重合法により熱可塑性エラストマーを製造する方法が開示されており、その結果得られた特定の組成を有するプロピレンエチレン共重合体が良好な柔軟性、透明性を示すことが記載されている。

【0005】ところが、上記方法により得られたポリプロピレン系樹脂は、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性が低いため、更なる改良が望まれていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、優れた耐衝撃性、特に低温耐衝撃性を有し、且つ、柔軟性、透明性、耐熱性が良好な樹脂組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するために研究を重ねた結果、特定の結晶性分布を有するポリプロピレン樹脂組成物において、優れた耐衝撃性、特に低温耐衝撃性を有し、且つ、柔軟性、透明性、耐熱性が良好であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、ポリプロピレン成分およびプロピレンとエチレンとの共重合体成分からなり、(1)プロピレン単量体単位が 90～50 モル%、エチレン単量体単位が 10～50 モル%であり、(2)O-ジクロロベンゼン溶媒を用いた温度昇温溶離分別法により分別された溶出成分について、20℃未満の溶出成分(A成分)の量が 20～50 重量%、20℃以上 85℃未満の溶出成分(B成分)の量が 10～70 重量%、85℃以上 100℃未満の溶出成分(C成分)の量が 3～10 重量%、100℃以上の溶出成分(D成分)の量が 10～50 重量%であり、且つ A 成分と B 成分と C 成分と D 成分の合計が 100 重量%であり、(3)C 成分が、プロピレン単量体単位が 80～20 モル%、エチレン単量体単位が 20～80 モル%であることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物である。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリプロピレン樹脂組成物は、ポリプロピレン成分およびプロピレンとエチレンとの共重合体成分からなる。

【0010】本発明において、プロピレン単量体単位は 90～50 モル%、エチレン単量体単位は 10～50 モル%である。プロピレン単量体単位が 90 モル%を超えると、柔軟性が低下し、50 モル%未満である場合には耐熱性が低下する。柔軟性、耐熱性のバランスを考慮すると、プロピレン単量体単位は、好ましくは 88～52 モル%、エチレン単量体単位は 12～48 モル%である。本発明において、温度昇温溶離分別法(TREF)は、例えば、Journal of Applied Polymer Science; Applied Polymer Symposium 45、1-24(1990)に詳細に記述されている方法による。

【0011】即ち、先ず、高温の高分子溶液を、珪藻土を充填剤として使用したカラムに導入し、カラム温度を徐々に低下させることにより充填剤表面に融点の高い成分から順に結晶化させ、次にカラム温度を徐々に上昇させることにより、融点の低い成分から順に溶出させて溶出ポリマー成分を分取する方法である。従って、本明細書において 20℃未満の溶出成分とは、温度昇温溶離分別法において、低温側から 20℃に至る昇温過程での全溶出成分である。

【0012】本発明において、上記温度昇温溶離分別法により分別される 20℃未満の溶出成分(以下、A 成分と略す)の量は、20～50 重量%である。A 成分が 2

0重量%以下では、耐衝撃性および柔軟性が損なわれ、また、50重量%を超えると耐熱性が低下する。耐衝撃性、柔軟性および耐熱性のバランスを考慮すると、A成分量は、好ましくは25～45重量%である。

【0013】本発明において、20℃以上85℃未満の溶出成分（以下、B成分と略す）の量は、10～70重量%である。B成分量が10重量%未満の場合は、耐衝撃性、柔軟性および透明性が低下する。また、70重量%を超えると耐熱性を満足することができない。優れた耐衝撃性、柔軟性、透明性および耐熱性を有するためには、B成分量は、好ましくは15～65重量%である。

【0014】本発明において、A成分とB成分からなる低結晶成分は、プロピレン単量体単位が90～50モル%、エチレン単量体単位が10～50モル%である。エチレン単量体単位が10モル%未満である場合は柔軟性が低下し、また、エチレン単量体単位が50モル%を超える場合は耐熱性が低下する。柔軟性、耐熱性のバランスを考慮すると低結晶成分のエチレン単量体単位は、好ましくは12～48モル%、より好ましくは、15～45モル%である。本発明において、85℃以上100℃未満の溶出成分（以下、C成分と略す）の量は、3～10重量%である。C成分量が3重量%未満の場合は、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性が低下する。また、10重量%を超える場合は、透明性が低下する。耐衝撃性および透明性を考慮すると、C成分量は、好ましくは3～9重量%である。本発明において、C成分は、プロピレン単量体単位が80～20モル%、エチレン単量体単位が20～80モル%である。C成分のプロピレン単量体単位が20モル%未満の場合は、耐熱性が低下し、80モル%を超える場合には、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性が低下する。耐熱性、耐衝撃性のバランスを考慮すると、C成分のエチレン単量体単位は、好ましくは、20～75モル%、より好ましくは、25～70モル%である。ここでC成分は、プロピレン単量体単位が75モル%以上のプロピレン-エチレンランダム共重合体成分とエチレン単量体単位が90モル%以上のプロピレン-エチレンランダム共重合体成分との混合物、または、一分子鎖中に上記2成分のプロピレン-エチレン共重合体が配列したいわゆるブロック共重合体から成っているものと思われる。本発明において、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性の向上は、エチレン単量体単位が90モル%以上のプロピレン-エチレンランダム共重合体成分によるものと考えられる。

【0015】本発明において、100℃以上の溶出成分（以下、D成分という）の量は、10～50重量%である。D成分量が10重量%未満の場合は、得られるポリプロピレン樹脂パウダーの粘着性が増し、製造が困難になると共に、耐熱性が低下するために好ましくない。また、50重量%を超える場合は、耐衝撃性および柔軟性が低下するため好ましくない。生産性、耐熱性、耐衝撃

性および柔軟性を考慮すると、D成分量は、好ましくは10～45重量%、より好ましくは、10重量%以上30重量%未満である。

【0016】本発明において、D成分は、プロピレン単量体単位がほとんど全割合を占める画分であり、プロピレン単量体単位が100～95モル%、エチレン単量体単位が0～5モル%から成るプロピレン-エチレンランダム共重合体よりなる。

【0017】本発明において、上記A成分、B成分、C成分及びD成分の合計は100重量%である。

【0018】本発明のポリプロピレン樹脂組成物の製造方法は、本発明の要件を満たす限り特に限定されるものではない。

【0019】例えば、前記特性を有する(A)～(D)の成分をそれぞれ主成分とする公知の樹脂をそれぞれ単独で、或いは任意の割合で上記成分の2種以上を含む公知の樹脂を、本発明の条件を満足するように配合することによって製造する態様、または、(A)～(D)の成分を連続的、または、段階的に重合することにより製造する方法が挙げられる。

【0020】そのうち、連続的、または、段階的に重合することによって得る方法が、各成分の分散性を向上し、優れた耐衝撃性、特に低温耐衝撃性を充分発現するために最も好ましい。具体的には、ポリプロピレン成分を重合後、プロピレン/エチレン組成を連続的、または、段階的に変化させながらプロピレン-エチレンランダム共重合体成分の重合を実施し、ポリプロピレン成分及びプロピレンとエチレンとの共重合成分がミクロに分散、または、一分子鎖中に配列したいわゆるブロック共重合体を得る方法が、耐衝撃性の向上、加えて、良好な透明性を発揮するため好ましい。

【0021】本発明のポリプロピレン樹脂組成物を多段の重合により製造する方法の代表的な方法を例示すれば、以下の方法が挙げられる。

【0022】即ち、下記の触媒成分〔イ〕、〔ロ〕及び〔ハ〕の存在下にプロピレンを重合した後、引き続いてプロピレンとエチレンのランダム共重合を行う方法である。

〔イ〕チタン化合物

〔ロ〕有機アルミニウム化合物

〔ハ〕有機ケイ素化合物

上記チタン化合物〔イ〕は、オレフィンの重合に使用されることが公知のチタン化合物が何ら制限なく利用される。中でも、プロピレンの重合に使用した場合に高立体規則性の重合体を高収率で得ることのできるチタン化合物が好ましい。これらチタン化合物は担持型チタン化合物と三塩化チタン化合物とに大別される。担持型チタン化合物の製法は、公知の方法が何ら制限なく採用される。例えば、特開昭56-155206号公報、同56-136806、同57-34103、同58-870

6、同58-83006、同58-138708、同58-183709、同59-206408、同59-219311、同60-81208、同60-81209、同60-186508、同60-192708、同61-211309、同61-271304、同62-15209、同62-11706、同62-72702、同62-104810等に示されている方法が採用される。具体的には、例えば四塩化チタンを塩化マグネシウムのようなマグネシウム化合物と共粉碎する方法、アルコール、エーテル、エステル、ケトン又はアルデヒド等の電子供与体の存在下にハロゲン化チタンとマグネシウム化合物とを共粉碎する方法、又は溶媒中でハロゲン化チタン、マグネシウム化合物及び電子供与体を接触させる方法が挙げられる。

【0023】また、三塩化チタン化合物としては公知の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ または $\delta$ -三塩化チタンが挙げられる。これらの三塩化チタン化合物の調製方法は、例えば、特開昭47-34478号公報、同50-126590、同50-114394、同50-93888、同50-123091、同50-74594、同50-104191、同50-98489、同51-136625、同52-30888、同52-35283等に示されている方法が採用される。特にこの中でも本発明のプロピレン-エチレン共重合体を得るためには、三塩化チタン化合物が好ましい。

【0024】次に有機アルミニウム化合物〔ロ〕は、オレフィンの重合に使用されることが公知の化合物が何ら制限なく採用される。例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-nプロピルアルミニウム、トリ-nブチルアルミニウム、トリ-iブチルアルミニウム、トリ-nヘキシルアルミニウム、トリ-nオクチルアルミニウム、トリ-nデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム類；ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムブロマイド等のジエチルアルミニウムモノハライド類；メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキルアルミニウムハライド類などが挙げられる。他にもモノエトキシジエチルアルミニウム、ジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルミニウム類を用いることができる。この中でもトリアルキルアルミニウム類、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-iブチルアルミニウムが好ましい。

【0025】さらに、有機ケイ素化合物〔ハ〕は、オレフィンの立体規則性改良に使用されることが公知の化合物が何ら制限なく採用されるが、ケイ素原子に直結した原子が3級炭素である鎖状炭化水素であるか、または2級炭素である環状炭化水素などの嵩高い置換基を有する有機ケイ素化合物が、得られるポリプロピレン成分の立体規則性をより高くし、良好な耐熱性を発現するため好

ましい。具体的にはジ-t-ブチルジメトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシラン、ジ-t-アミルジメトキシシラン、ジシクロベンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシラン、シクロベンチルメチルジメトキシシラン、シクロベンチルエチルジメトキシシラン、シクロベンチルイソブチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルイソブチルジメトキシシラン等の有機ケイ素化合物を挙げることができる。中でもジシクロベンチルジメトキシシラン、t-ブチルエチルジメトキシシランが特に好ましい。またこれらの有機ケイ素化合物は複数種を同時に用いることも可能である。

【0026】本発明に用いられるチタン化合物〔イ〕、有機アルミニウム化合物〔ロ〕、有機ケイ素化合物〔ハ〕の組み合わせは、

(1) 三塩化チタン化合物-トリアルキルアルミニウム類-有機ケイ素化合物

(2) 担持型チタン化合物-トリアルキルアルミニウム類-有機ケイ素化合物

(3) 担持型チタン化合物-三塩化チタン化合物-トリアルキルアルミニウム類-有機ケイ素化合物

の組み合わせが、本発明のポリプロピレン樹脂組成物の構成要件を満足するために特に好ましい。特に、(1)の組み合わせは、本発明を満足するポリプロピレン樹脂組成物を得るために好適である。

【0027】本発明においては、上記の各成分の存在下における本重合に先立ち、上記触媒成分〔イ〕、〔ロ〕および〔ハ〕の存在下にプロピレン単独、エチレン単独、または、プロピレンとエチレンとの混合で予備重合を行うことが、得られるポリプロピレン樹脂組成物の低分子量物の生成量を低減し、成形品とした場合のベタツキを抑えることができるために好適である。さらに必要に応じて上記〔イ〕、〔ロ〕、〔ハ〕に加え、下記一般式にて示されるヨウ素化合物〔ニ〕

R-I

(但し、Rはヨウ素原子または炭素数1~7のアルキル基またはフェニル基である。)の存在下にプロピレン単独、エチレン単独、または、プロピレンとエチレンとの混合で予備重合を行うことが、上記低分子量物の生成を一層抑制し、得られるポリプロピレン樹脂組成物を成形体とした場合のベタツキをさらに抑えることができるためにより好ましい態様となる。

【0028】本発明の予備重合で使用される前記

〔イ〕、〔ロ〕及び〔ハ〕、さらに必要に応じて使用される〔ニ〕の各触媒成分の量は、触媒成分の種類、重合の条件に応じて異なるため、これらの各条件に応じて最適の使用量を予め決定すればよい。好適に使用される範囲を例示すれば下記の通りである。

【0029】予備重合に使用される有機アルミニウム化合物〔ロ〕の使用割合はチタン化合物〔イ〕に対して  $A1/Ti$  (モル比) で 0.1~100、好ましくは 0.1~20 の範囲が、有機ケイ素化合物〔ハ〕の使用割合はチタン化合物〔イ〕に対して  $[ハ]/Ti$  (モル比) で 0.01~100、好ましくは 0.01~10 の範囲が、それぞれ好適である。また、必要に応じて使用されるヨウ素化合物〔ニ〕の使用割合はチタン化合物〔イ〕に対して  $1/Ti$  (モル比) で 0.1~100、好ましくは 0.5~50 の範囲が好適である。

【0030】本発明の予備重合で好適に使用し得るヨウ素化合物を具体的に示すと次の通りである。例えば、ヨウ素、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨードベンゼン、*p*-ヨウ化トルエン等である。特にヨウ化メチル、ヨウ化エチルが好適である。

【0031】前記触媒成分の存在下にプロピレン単独、エチレン単独、または、プロピレンとエチレンの混合で重合する予備重合量は予備重合条件によって異なるが、一般に  $0.1 \sim 250 \text{ g/g} \cdot Ti$  化合物、好ましくは  $1 \sim 100 \text{ g/g} \cdot Ti$  化合物の範囲であれば十分である。

【0032】予備重合の際、水素を共存させることも可能である。該予備重合は通常スラリー重合を適用させるのが好ましく、溶媒として、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの飽和脂肪族炭化水素若しくは芳香族炭化水素を単独で、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。

【0033】該予備重合温度は、 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、特に  $0 \sim 60^\circ\text{C}$  の範囲が好ましい。予備重合時間は、予備重合温度及び予備重合での重合量に応じ適宜決定すればよい。予備重合における圧力は限定されるものではないが、スラリー重合の場合は、一般に大気圧 $\sim 5 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$  程度である。該予備重合は、回分、半回分、連続のいずれの方法で行ってもよい。

【0034】前記予備重合に次いで本重合が実施される。本重合は前記予備重合で得られた触媒含有予備重合体の存在下に、先ずポリプロピレン成分の重合が行われ、次にプロピレン-エチレンのランダム共重合が実施される。また、各触媒成分は予備重合時に添加されたものをそのままの状態で使用することもできるが、チタン化合物以外は本重合時に新たに添加して調節するのが好ましい。

【0035】本発明の本重合で使用される前記〔イ〕、〔ロ〕、〔ハ〕の各触媒成分の量および重合条件は、触媒成分の種類に応じて異なるため、これらの触媒成分の種類に応じて最適の使用量および重合条件を予め決定すればよい。好適に使用される触媒成分の量および重合条件を例示すれば下記の通りである。

【0036】本重合で用いられる有機アルミニウム化合

物〔ロ〕は、前述のものが何ら制限なく使用できる。有機アルミニウム化合物の使用量は触媒含有予備重合体中のチタン原子に対し、 $A1/Ti$  (モル比) で、 $1 \sim 1000$ 、好ましくは  $2 \sim 500$  である。また、本重合量は、本重合条件によって異なるが、一般に  $1000 \sim 50000 \text{ g/g} \cdot \text{チタン化合物}$  の範囲である。

【0037】本重合で用いられる有機ケイ素化合物〔ハ〕は既述の化合物が何ら制限なく採用される。本重合で用いる有機ケイ素化合物の使用量は触媒含有予備重合体中のチタン原子に対し、 $Si/Ti$  (モル比) で  $0.001 \sim 1000$ 、好ましくは  $0.1 \sim 500$  である。

【0038】上記本重合は、先ず、ポリプロピレン成分の重合が実施される。ポリプロピレン成分の重合は、プロピレン単独または本発明の要件を満足する範囲内でのプロピレンとエチレンの混合物を供給して実施すればよい。ポリプロピレン成分重合の代表的な条件を例示すると、重合温度は、 $80^\circ\text{C}$  以下、更に  $20 \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲から採用することが好適である。また必要に応じて分子量調節剤として水素を共存させることもできる。更にまた、重合はプロピレン自身を溶媒とするスラリー重合、気相重合、溶液重合等の何れの方法でもよい。プロセスの簡略性及び反応速度、また生成する共重合体の粒子性状を勘案するとプロピレン自身を溶媒とするスラリー重合が好ましい態様である。重合形式は回分式、半回分式、連続式のいずれの方法でもよい。更に重合を水素濃度、重合温度等の条件の異なる 2 段以上に分けて行うこともできる。

【0039】次に、プロピレンとエチレンのランダム共重合が行われる。プロピレンとエチレンのランダム共重合は回分式、半回分式、連続式のいずれの方法でもよく、重合を多段階に分けて実施することもできる。また、本工程の重合は、スラリー重合、気相重合、溶液重合のいずれの方法を採用してもよい。プロピレン自身を溶媒とするスラリー重合の場合には前記ポリプロピレン成分の重合に引き続いてエチレンガスを供給することで、また気相重合の場合はプロピレンとエチレンの混合ガスを供給することで実施される。

【0040】特に、本発明の (A) ~ (D) 成分の重量割合を満足させるためには、ポリプロピレン成分の重合に続いてスラリー重合でプロピレンとエチレンのランダム共重合を行うことが好ましい。その場合、エチレンはエチレン/プロピレン組成比が連続的に上昇するように一定量を連続的に供給、または、エチレン/プロピレン組成比が段階的に変化するようにエチレンを供給することが、各成分の分散性を向上し、耐衝撃性、特に低温衝撃の向上、加えて、良好な透明性を十分に発揮するために好ましい。

【0041】プロピレンとエチレンのランダム共重合の重合温度は、 $80^\circ\text{C}$  以下、好ましくは、 $20 \sim 70^\circ\text{C}$  の

範囲から採用される。また、必要に応じて分子量調節剤として水素を用いることもでき、その際の水素濃度は多段階に変化させて重合を実施することもできる。

【0042】本重合の終了後には、重合系からモノマーを分離し、本発明のポリプロピレン樹脂組成物を得ることができる。このポリプロピレン樹脂組成物は、炭素数7以下の炭化水素で公知の洗浄又は向流洗浄を行うことができる。

【0043】本発明において、ポリプロピレン樹脂組成物のメルトフローレートは、特に限定されるものではないが、一般に、0.1～100g/10minであることが好ましい。上記メルトフローレートが0.1g/10min未満である場合は成形性が低下し、100g/10minを超える場合は低分子量物が増加して物性の低下を招く場合がある。成形性と物性を考慮するとメルトフローレートは、好ましくは0.1～70g/10min、更に好ましくは0.1～50g/10minである。

【0044】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、必要に応じてその用途等によって要求されるメルトフローレートとなるようにそのメルトフローレートを調整して用いることもできる。メルトフローレートを調節する方法としては、重合時に少量の水素を共存させ得られたポリプロピレン樹脂パウダーに有機過酸化物を添加して、熔融混練することにより分子量を調節する方法が、低分子量物の低減および成形性向上の点で好ましい。

【0045】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、酸化防止剤、着色剤、熱安定剤、塩素補足剤、滑剤、紫外線吸収剤、耐光剤、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、結晶核剤等の市販の添加剤や、タルク、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ガラス、マイカ、木粉等のフィラーを添加して混合した後、押出機でペレットにして用いてもよい。

【0046】さらに、本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、本発明の特性を著しく影響を与えない範囲で他樹脂を添加することができる。例えば、プロピレンの90%モル以上とプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィン、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘブテン、1-メチル-1-ペンテン等の1種以上の10モル%以下とのランダム共重合体、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレンとC4～C10との共重合によりなる線状ポリエチレン(LLDPE)、エチレン酢酸ビニル共重合(EVA)、エチレンメタクリレート(EMMA)等のポリエチレン系樹脂、エチレン・プロピレン共重合体(EPR、EPDM)、エチレン・ブテン-1共重合体(EBM)、プロピレン・ブテン-1共重合体(PBM)等のオレフィン系軟質樹脂、スチレン・ブタジエンブロック共重合体(SBR)、石油樹脂・テルペン樹脂またはそれらの水素添加物等公知のものが制限無く使用すること

ができる。

【0047】上記のように、本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、これを主成分として成形原料に使用することができることは勿論、その特性、例えば、柔軟性、透明性等の特性を利用して、他のポリプロピレン系樹脂の他、種々のポリオレフィンの改質剤として使用することも可能である。

【0048】本発明のポリプロピレン樹脂組成物と他の樹脂との樹脂組成物は、熔融混練することにより得られる。熔融混練の方法はとくに限定されないが、例えば、スクリー押出機、バンバリーミキサー、ミキシングロールなどを用いて、160～300℃、好ましくは、180～270℃の温度下に行うのがよい。また、この熔融混練は、窒素ガスなどの不活性ガス気流下で行うこともできる。なお、熔融混練前に公知の混合装置、例えば、タンブラー、ヘンシェルミキサー等が何ら制限無く使用することができる。

【0049】さらに、上記樹脂組成物の各成分等は必要に応じて各成分を配合した後に混合を行い、直接成形機に投入し成形することにより、成形体を得ることも可能である。また、フィルム・シート等の成形をする場合は、公知の成形方法にて成形可能である。例えば、Tダイ成形、カレンダー成形、インフレーション成形等の成形方法が使用できる。

【0050】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、単層でフィルム・シートとして使用する以外にプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂等の樹脂層を積層し、多層化して使用することもできる。

【0051】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性、更に、柔軟性、耐熱性、透明性、に優れ、しかも、成形加工性が良好であり、従来の熱可塑性エラストマーが用いられている種々の分野に好適に用いることができる。例えば、射出成形分野では自動車部品におけるバンパー、マッドガード、ホーンパット、ランプバック類、また、家電分野においては、各種バック類、掃除機等の車輪、バンパー、ホース等の各成形部品、OA機器の各種成形部品、及びスキーシューズ、グリップ、ローラースケート類が挙げられる。一方、フィルム用途としてはラップフィルム、シュリンクフィルム、ストッチレフィルム、シーラント用フィルム、サイジングフィルム、粘着テープ、マスキングフィルム、農業用フィルム、医療用フィルム貼付基材、絆創膏用フィルム、表面保護フィルム、化粧フィルム等、シートとしては文具シート、咬合シート、デスクマット、農業用シート、防水シート、自動車部品における内装表皮材、コルゲート、ウィンドモール、エアダクト

ホース、ウェザーストリップ、電線被覆材等、建材関連のシートとして壁紙、床材等、成形体としては化粧箱、化粧袋、包装箱、包装袋、食品容器、雑貨部品、玩具、畳表等に好適に用いることができる。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例に於いて用いた測定方法について説明する。

【0053】1) プロピレン単量体単位およびエチレン単量体単位の測定

日本電子(株)社製GSX-270を用いて測定した<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから算出した。

【0054】2) A成分、B成分、C成分およびD成分の分別方法(温度昇温溶離分別方法)

(株)ユニフロース社製MPC-1100型を用い、以下の測定条件により行った。

【0055】

溶媒 : O-ジクロロベンゼン

流速 : 1.0 ml/min

昇温速度 : 40°C/Hr

サンプル濃度 : 0.5 wt%

サンプル注入量 : 500 μl

検出器 : 赤外検出器、波長3.14 μm

カラム : φ0.9 cm×17.5 cm

充填剤 : chromosorb P 30~60 mesh

カラム冷却速度 : 5°C/Hr

【0056】3) メルトフローレート(MFR)の測定 ASTM D-1238に準拠した。

【0057】4) 耐衝撃性(Izod衝撃値)の測定 JIS K7110に準拠し、-40°Cの温度においてノッチ付きで測定した。

【0058】5) 柔軟性(曲げ弾性率)の測定

JIS K7203に準拠した。

【0059】6) 透明性(ヘイズ値)の測定

JIS K6714に準拠した。

【0060】7) 耐熱性(ビガット軟化点)の測定

JIS K7206に準拠して、荷重250 gの条件にて測定した。

【0061】以下に本発明のプロピレン樹脂組成物の実施例について説明する。

【0062】実施例1

(予備重合) 攪拌機を備えた内容積1リットルのガラス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘキサン400 mlを装入した。反応器内温度を20°Cに保ち、ジシクロベンチルジメトキシシラン4.2 mmol、ヨウ化エチル21.5 mmol、トリエチルアルミニウム21.5 mmol、及び三塩化チタン(丸紅ソルベイ化学社製)21.5 mmolを加えた後、ブ

ロピレンを三塩化チタン1 g当たり3 gとなるように30分間連続的に反応器に導入した。なお、この間の温度は20°Cに保持した。プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで十分に置換し、得られたチタン含有ポリプロピレンを精製ヘキサンで4回洗浄した。分析の結果、三塩化チタン1 g当たり2.7 gのプロピレンが重合されていた。

【0063】(本重合) N<sub>2</sub>置換を施した2リットルのオートクレーブに、液体プロピレンを1リットル、トリエチルアルミニウム0.5 mmol、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.25 mmol、水素を気相中の濃度が1.0 mol%になるように加え、オートクレーブの内温を55°Cに昇温した。次にエチレンを気相中の濃度が1.5 mol%になるように供給した後、予備重合で得られたチタン含有ポリプロピレンを三塩化チタンとして0.06 mmol加え55°Cで20分間プロピレン-エチレンの共重合を行った(工程1)。次いでエチレンを標準状態で0.8リットル/分で供給して120分間の重合を行った(工程2)。プロピレン-エチレン共重合時間が増加にすると従い、気相中のプロピレンガスに対するエチレンガスの割合は増加した。なお、反応終了時の気相中のエチレンガス組成は15 mol%であった。反応終了後、未反応モノマーをバージしてポリマーを得た。得られたポリマーは70°Cで1時間乾燥した。得られたポリマーのメルトフローレートは0.10 g/10 minであった。

【0064】(分子量調節) 得られたポリマーに酸化防止剤を0.2重量部、有機過酸化物として1,3-ビス-(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンを0.05重量部添加して混合した後、ブラベンダーを用い230°Cで押出してペレットを得た。MFRは2.0 g/10分であった。

【0065】(組成分析) 分子量調節を行い得られたペレットを用いて、ポリプロピレン樹脂組成物のプロピレン単量体単位およびエチレン単量体単位の測定、A~D各成分量測定、A成分とB成分からなる低結晶成分およびD成分のプロピレン単量体単位およびエチレン単量体単位の測定を行った。結果を表1に示す。

【0066】(物性測定) 分子量調節を行い得られたペレットを用いて、15 t射出成形機にて、曲げ弾性率、ビガット軟化点および耐衝撃性試験片、並びに厚さ1 mmのヘイズ用試験片をシリンダー温度230°C、金型温度40°Cにて成形した。物性の測定結果を表2に示す。

【0067】実施例2

実施例1の分子量調整において、本重合工程2のエチレン供給量を0.6リットル/分とした以外は実施例1と同様の操作を行った。なお、反応終了時の気相中のエチレンガス組成は12 mol%、得られたポリマーのメルトフローレートは0.12 g/10 minであった。結果を表1および2に示す。



## 【0068】実施例3

実施例1において、本重合工程2のエチレン供給量を1.0リットル/分とした以外は実施例1と同様の操作を行った。なお、反応終了時の気相中のエチレンガス組成は18mol%、得られたポリマーのメルトフローレートは0.08g/10minであった。結果を表1および2に示す。

## 【0069】比較例1

(予備重合) 攪拌機を備えた内容積1リットルのガラス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘキサン400mlを装入した。反応器内温度を20℃に保ち、ジエチルアルミニウムクロライド18.5mmol、ヨウ化エチル22.7mmol、ジエチレングリコールジメチルエーテル0.18mmol、及び三塩化チタン(丸紅ソルベイ化学社製)22.7mmolを加えた後、プロピレンを三塩化チタン1g当たり3gとなるように30分間連続的に反応器に導入した。なお、この間の温度は20℃に保持した。プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで十分に置換し、得られたチタン含有ポリプロピレンを精製ヘキサンで4回洗浄した。分析の結果、三塩化チタン1g当たり2.9gのプロピレンが重合されていた。

【0070】(本重合) N<sub>2</sub>置換を施した2リットルのオートクレーブに、液体プロピレンを1リットル、ジエチルアルミニウムクロライド0.7mmol、酢酸ブチル0.07mmol、ジシクロベンチルジメトキシシラン0.07mmol、水素を気相中の濃度が1.0mol%になるように加え、オートクレーブの内温を55℃に昇温した。次にエチレンを気相中の濃度が1.0mol%になるように供給した後、予備重合で得られたチタン含有ポリプロピレンを三塩化チタンとして0.087\*

\*mmol加え、55℃で30分間プロピレン-エチレンの共重合を行った(工程1)。次いでエチレンを標準状態で0.5リットル/分で供給して120分間の重合を行った(工程2)。プロピレン-エチレン共重合時間が増加するに従い、気相中のプロピレンガスに対するエチレンガスの割合は増加した。なお、反応終了時の気相中のエチレンガス組成は10mol%であった。反応終了後、未反応モノマーをバージしてポリマーを得た。得られたポリマーは70℃で1時間乾燥した。得られたポリマーのメルトフローレートは0.03g/10minであった。

【0071】(分子量調節) 得られたポリマーに、酸化防止剤0.2重量部と1,3-ビス(4-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンを0.08重量部添加した以外は、実施例1と同様の操作を行った。MFRは2.3g/10分であった。組成、物性の測定結果を表1および2に示す。

## 【0072】比較例2

実施例1において、本重合工程2のエチレン供給量を1.2リットル/分とした以外は実施例1と同様の操作を行った。なお、反応終了時の気相中のエチレンガス組成は21mol%、得られたポリマーのメルトフローレートは0.06g/10minであった。

【0073】(分子量の調節) 得られたポリマーに、酸化防止剤0.2重量部と1,3-ビス(4-tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼンを0.07重量部添加した以外は、実施例1と同様の操作を行った。MFRは2.9g/10分であった。組成、物性測定結果を表1および2に示す。

## 【0074】

【表1】

表1

	単量体単位		溶出成分				低結晶成分(A成分+B成分)の単量体単位		C成分の単量体単位	
	プロピレン mol%	エチレン mol%	A成分 重量%	B成分 重量%	C成分 重量%	D成分 重量%	プロピレン mol%	エチレン mol%	プロピレン mol%	エチレン mol%
実施例1	75	25	37	44	5	14	74	26	42	58
実施例2	79	21	31	50	3	16	76	24	49	51
実施例3	70	30	42	34	8	16	69	31	32	68
比較例1	76	24	36	52.5	0.5	11	74	26	85	15
比較例2	66	34	50	18	12	20	65	35	25	75

## 【0075】

【表2】

表2

	Izod 衝撃値 (-40℃) kJ/m <sup>2</sup>	曲げ弾性率 MPa	ヘイズ値 %	ピカット 軟化点温度 ℃
実施例 1	60	120	18	110
実施例 2	51	140	16	112
実施例 3	74	100	20	106
比較例 1	3.4	120	16	111
比較例 2	80以上	89	35	98

【図面の簡単な説明】

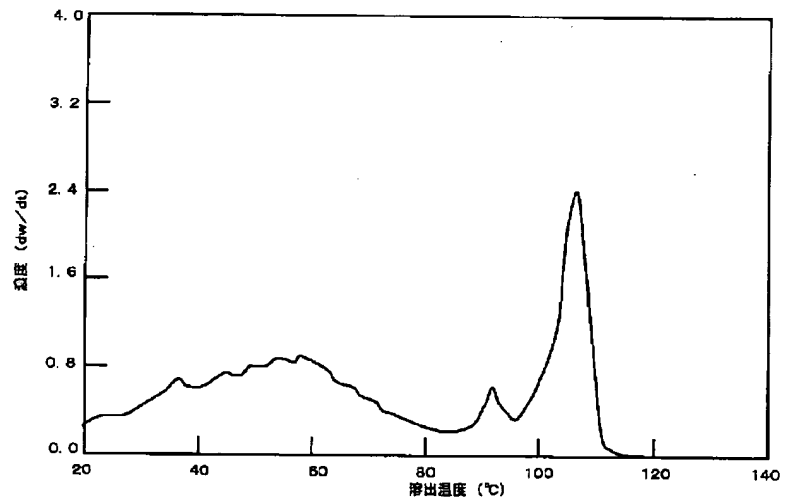
【図1】図1は、実施例1のプロピレンエチレンブロッ  
ク共重合体組成物の温度昇温溶離分別法の溶出曲線であ  
る。

\*

\*【図2】図2は、比較例1のプロピレンエチレンブロッ  
ク共重合体組成物の温度昇温溶離分別法の溶出曲線であ  
る。

【図1】

図1



【図2】

図2

